

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-087807

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-274326

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 11.09.2000

(72)Inventor : KOYAMA TOSHIHIRO

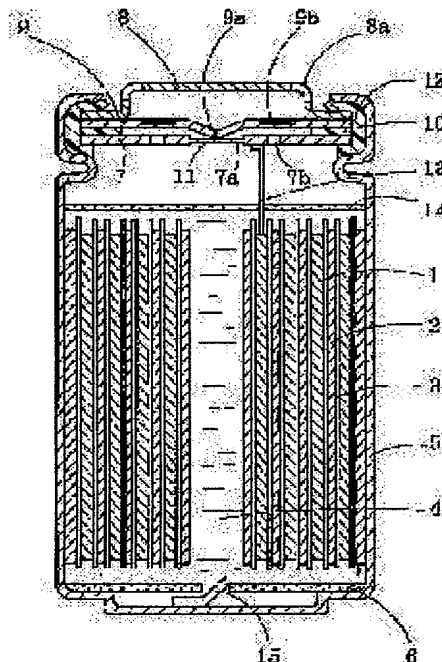
KYO TOHYO

AOYAMA SHIGEO

**(54) MULTILAYER GRAPHITE, MANUFACTURING METHOD THEREOF AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a graphite having excellent discharge property and excellent cycle property in heavy current in the case of being used as a negative electrode active material for a non-aqueous electrolyte secondary battery such as a lithium secondary battery and a non-aqueous electrolyte secondary battery having the properties by using the same.

**SOLUTION:** A boron-containing graphite coated layer based on a mesophase pitch and a boron compound is formed on the surface of graphite to be a base material by applying the mesopitch having the boron compound on the surface of the graphite to be the base material and firing at a high temperature to produce the multiple-layered graphite and the non-aqueous electrolyte secondary battery is formed by using the multilayer graphite as the negative electrode active material. The thickness of the boron-containing graphite coated layer is preferably 10-500 nm.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-87807

(P2002-87807A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 Z 4 G 0 4 6

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/62

4/62

Z 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-274326 (P2000-274326)

(22) 出願日 平成12年9月11日 (2000.9.11)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 小山 俊洋

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 姜 東彪

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

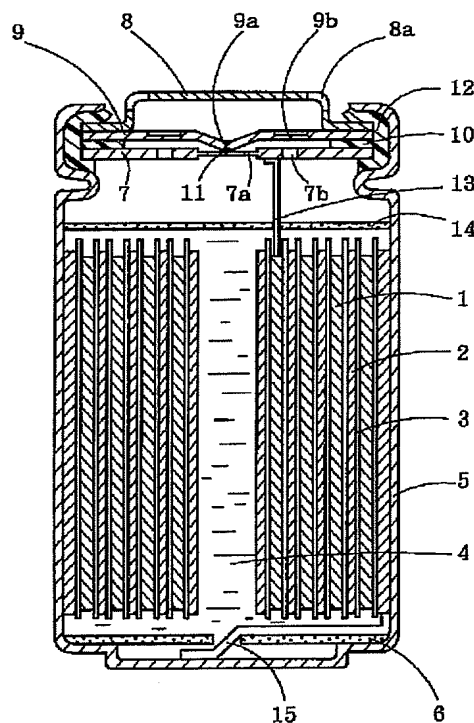
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複層黒鉛、その製造方法およびそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の負極活物質として用いた場合に、大電流時の放電特性が優れ、かつサイクル特性が優れた材料およびそれを用いて上記特性を有する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 基材となる黒鉛の表面にホウ素化合物を有するメソフェーズピッチを被覆した後、高温で焼成することによって、基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を形成して複層黒鉛にし、その複層黒鉛を負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する。上記ホウ素含有黒鉛被覆層の厚みは10～500nmが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を有することを特徴とする複層黒鉛。

【請求項 2】 ホウ素含有黒鉛被覆層の厚みが 10～500 nm である請求項 1 記載の複層黒鉛。

【請求項 3】 基材となる黒鉛の表面にホウ素化合物を含有するメソフェーズピッチを被覆した後、2500℃以上で焼成して、基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を形成することを特徴とする複層黒鉛の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 記載の複層黒鉛を活物質とする負極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な活物質を有する正極と、非水電解質を有することを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛、その製造方法およびそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池の負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCM B)、メソフェーズカーボン繊維 (MCF) などの黒鉛系材料が用いられ、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れた二次電池としてその需要がますます増える傾向にある。

【0003】しかしながら、最近は、この非水電解質二次電池に対してもより高容量化する要請が高くなってきている。このような背景から、上記に例示した黒鉛系材料の中からリチウム (Li) イオンを吸蔵・放出できる容量が大きな天然黒鉛や高温焼成によって天然黒鉛と同じような形態を持たせた人造黒鉛を負極活物質として用いる方向に傾向が移ってきている。このような黒鉛は放電容量が 350 mAh/g 以上あり、中には 360 mAh/g を超える材料も提案されている。これらの黒鉛の特徴は、黒鉛化度が大きく、鱗片状の形態を持っている点にある。

【0004】ところが、このような鱗片状の黒鉛を負極活物質として用いた場合、次に挙げるような問題点がある。すなわち、上記黒鉛を負極活物質としてリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池に用いる場合、上記黒鉛をポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエン系ゴムなどのバインダーと溶剤の存在下で混合して負極合剤含有ペーストを調製し、その負極合剤含有ペーストを銅箔などからなる集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成することにより、集電体と負極合剤層とが一体となった負極を作製し

ている。しかしながら、鱗片状の黒鉛を負極活物質として用いた場合、鱗片状の黒鉛が集電体の表面に平行に配列するため、集電体と負極合剤層との間の接着力が弱く、充放電の繰り返しの伴い負極合剤層が集電体から離れ、サイクル特性が悪くなるという問題がある。

【0005】上記のような接着力の弱さはバインダー量を増加することによって補うことができるが、バインダー量を多くすると、そのぶん負極活物質量が減少してしまい、鱗片状の黒鉛の単位重量当たりの容量が大きいという特性が充分に発揮できなくなるという問題がある。また、このような鱗片状の黒鉛はリチウムイオンが黒鉛層間に入り出できるサイトがエッジ面に限られるため、大電流放電時にリチウムイオンの電解液からの供給が追いつかず、大電流時の放電特性が悪いという問題もあった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題を解決すべく、天然黒鉛の表面に低結晶性カーボンを被覆した材料や天然黒鉛の表面に化学気相法 (CVD) によって黒鉛被覆層を形成した材料が提案されている。これらの被覆層を有する天然黒鉛は、表面性状が改質されているので接着性は改善されているものの、被覆層の黒鉛化度が不充分であって、基材の天然黒鉛に比べて容量が低いことや黒鉛化度が異なることから、サイクル時に膨張・収縮の度合いが基材の天然黒鉛と被覆層との間で異なり、充放電サイクルの増加に伴い粒子形が容易に崩壊するため、サイクル特性が悪くなるという問題点が依然残っていた。

【0007】さらに、上記のような被覆層を有する天然黒鉛でも大電流時での放電特性は充分でなく、より優れた大電流放電特性が必要とされる。

【0008】したがって、本発明は、例えばリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の負極活物質として用いた場合に、大電流時の放電特性が優れ、かつサイクル特性が優れた材料を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、基材となる黒鉛の表面にホウ素化合物を含有するメソフェーズピッチを被覆した後、高温で焼成することによって、基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を形成して複層黒鉛にするときは、上記課題を解決できることを見出した。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明のメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛は、以下のようにして製造することができる。

【0011】まず、基材となる黒鉛の表面にホウ素化合物を含有するメソフェーズピッチを被覆する。この被覆にあたっては、例えば、基材となる黒鉛とメソフェーズ

ピッチとホウ素化合物を混合し、メカノケミカル反応によって基材となる黒鉛の表面にホウ素化合物を含有するメソフェーズピッチを被覆する。また、メソフェーズピッチにホウ素化合物を添加して混合することによりメソフェーズピッチにホウ素化合物を含有させておいてから、それを基材となる黒鉛に被覆してもよい。上記ホウ素化合物としては、例えば、 $B_4C$ 、 $B_2O_3$ などを用いることができる。このホウ素化合物を含有するメソフェーズピッチの基材となる黒鉛への被覆にあたっては、例えば、ニーダー、メカノフュージョン、ヘンシェルミキサー、ボールミル、振動ミルなどの装置を用いることができる。

【0012】そして、上記のように、ホウ素含有化合物を含有するメソフェーズピッチを被覆した黒鉛をアチエソル炉で代表される黒鉛化炉にて黒鉛化が充分に進行する温度で焼成することによって、基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛を得ることができる。ここで黒鉛化が充分に進行する温度とはおおよそ2500℃以上であって、2800～3200℃が好ましい。そして、焼成後の複層黒鉛を適度な粒度になるまで粉碎することによって使用に適した複層黒鉛を得ることができる。

【0013】このようにして製造された複層黒鉛のホウ素含有黒鉛被覆層は、ホウ素が含有されていることによって黒鉛化度がホウ素を含まない場合に比べて高くなり、かつ若干の乱層構造となっているものと考えられる。その結果、容量が大きくなるとともに、リチウムイオンの挿入・脱離サイトが増えることによって大電流時の放電特性が改善される。さらに、表面のホウ素含有黒鉛被覆層がメソフェーズピッチに近い構造をとるので、集電体との接着性が大きく改善され、それによって、サイクル特性が向上する。

【0014】上記ホウ素含有黒鉛被覆層の厚みは電子線エネルギー損失分光法（以下、「EELS」という）による分析でホウ素が検出される厚みを測ることによって求めることができる。この分析により検出されるホウ素含有黒鉛被覆層の厚みを10nm以上とすることにより、本発明の効果がより得られやすくなり、また、500nm以下の厚みのホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛が製造しやすいことから、ホウ素含有黒鉛被覆層の厚みは10～500nmとするのが好ましい。

【0015】本発明のホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛を製造するにあたって基材となる黒鉛としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、繊維状黒鉛などを用いることができ、中でも、本発明は基材となる黒鉛として天然黒鉛などのように鱗片状の黒鉛を用いる場合に特に有効である。

【0016】また、本発明のホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛を製造するにあたって使用するメソフェー

ズピッチの量は、最終的に得られるホウ素含有黒鉛被覆層の厚みが10～500nmの範囲になる量であることが好ましい。ホウ素含有黒鉛被覆層の厚みは、用いるメソフェーズピッチの粒径や起源によっても異なるため、メソフェーズピッチの使用量を一概に規定することは難しいが、最終的に得られる複層黒鉛において0.5～30重量%程度が好ましい。

【0017】メソフェーズピッチに対するホウ素化合物の添加量はホウ素の重量としてメソフェーズピッチに対して0.3重量%（メソフェーズピッチ100重量部に対してホウ素0.3重量部）以上が好ましく、3重量%以上で7重量%以下がより好ましい。すなわち、ホウ素は黒鉛骨格の炭素を最大2.7重量%まで置換できるので、ホウ素含有黒鉛被覆層を形成する工程での収率を考慮すると、ホウ素化合物の添加量は上記範囲にするのが好ましい。

【0018】上記のようなメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛は、例えば、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の負極活物質としては好適に用いられる。

【0019】つぎに、上記ホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛を負極活物質として用いて非水電解質二次電池を構成する場合について説明する。正極の作製にあたり、活物質としては、リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の正極活物質として用いられているものをいずれも用いることができる。その具体例を挙げると、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_{1-x}Mn_2O_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などが好適な正極活物質として挙げられる。

【0020】正極は、上記正極活物質に、必要に応じて、例えば鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどの導電助剤と、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのバインダーを加えて混合し、得られた正極合剤を適宜の手段で成形することによって作製される。例えば、上記正極合剤を成形するか、または上記正極合剤を溶剤に分散させてペーストにし（この場合、バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質などと混合してもよい）、その正極合剤含有ペーストを基体としての作用を兼ねる集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成する工程を経る方法によって正極が作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0021】負極は、上記ホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛からなる負極活物質に、必要に応じて、前記正極の場合と同様のバインダーなどを加えて混合し、得られた負極合剤を適宜の手段で成形することによって作製される。例えば、上記負極合剤を加圧成形するか、または上記負極合剤を溶剤に分散させてペーストにし（この場合、バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、その負極合

10

20

30

40

50

剤含有ペーストを基体としての作用を兼ねる集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成する工程を経る方法によって負極が作製される。ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0022】上記正極合剤含有ペーストや負極合剤含有ペーストを導電性基体に塗布する際の塗布方法としては、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレードなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。また、正極、負極の集電体として、例えば、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチドメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、箔などが用いられるが、正極の集電体としては特にアルミニウム箔が適しており、負極の集電体としては特に銅箔が適している。

【0023】非水電解質としては、液状電解質、ゲル状ポリマー電解質、固体電解質のいずれも用い得るが、特に液状電解質やゲル状ポリマー電解質などが好ましい。特に液状電解質が多用されることから、まず、この液状電解質から電解液という表現で以下に詳細に説明する。

【0024】本発明において、電解液は、例えば、有機溶媒などの非水溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって調製される。上記電解液の構成溶媒としての非水溶媒は、特に限定されるものではないが、鎖状エステルを主溶媒として用いることが特に適している。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの鎖状のCOO-結合を有する有機溶媒が挙げられる。

【0025】また、上記鎖状エステル以外の溶媒としては、誘電率の高いエステルを用いることが好ましく、そのような誘電率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のものが好ましい。

【0026】さらに、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0027】電解液の調製にあたって上記非水溶媒に溶解させる電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq$

2)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ 。〔ここでRfはフルオロアルキル基〕などが単独でまたは2種以上混合して用いられるが、特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましい。電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.4\text{mol/l}$ 以上が好ましく、また、 $1.7\text{mol/l}$ 以下が好まし。

【0028】ゲル状ポリマー電解質は、電解液をゲル化剤によってゲル化したものに相当するが、そのゲル化にあたっては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどの直鎖状ポリマーまたはそれらのコポリマー、紫外線や電子線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー（例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記アクリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなど）などが用いられる。ただし、モノマーの場合、モノマーそのものが電解液をゲル化させるのではなく、上記モノマーをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。

【0029】上記のように多官能モノマーを用いて電解液をゲル化させる場合、必要であれば、重合開始剤として、例えば、ベンゾイル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類などを使用することができ、さらに重合開始剤の増感剤としてアルキルアミン類、アミノエステル類なども使用することもできる。

【0030】非水電解質としては、上記の電解液（液状電解質）やゲル状ポリマー電解液以外に、固体電解液も用いることができる。その固体電解質としては、無機系固体電解質、有機系固体電解質のいずれも用いることができる。

【0031】通常、上記正極と負極との間にセパレータを介在させるが、そのセパレータとしては、特に限定されることはないが、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、厚さが $10 \sim 50\mu\text{m}$ で、開孔率が $30 \sim 70\%$ のポリプロピレン製、ポリエチレン製、またはプロピレンとエチレンとのコポリマー製の微孔性フィルムや不織布などが好ましい。

【0032】非水二次電池は、例えば、上記のようにして作製された正極および負極をセパレータを介して、積層または巻回して作製した電極体を金属製の電池ケース内あるいはアルミニウム箔などの金属箔を芯材とするラミネートフィルムで構成される外装材内に收容し、電解液を注入した後、密閉する工程を経て作製される。上記電極体を電池ケースに收容して非水電解質二次電池を構

10

20

30

40

50

成する場合、電池ケースの封口にあたって使用する封口体には開裂ベントを設けておくことが好ましい。

### 【0033】

【実施例】以下に本発明の実施例に関して説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

### 【0034】実施例1

基材となる黒鉛には天然黒鉛を用い、この天然黒鉛と平均粒径 $5\mu\text{m}$ に粉碎した軟化点 $300^\circ\text{C}$ のメソフェーズピッチと $\text{B}_4\text{C}$ を重量比 $99:0.997:0.003$ で混合し、メカノケミカル反応により天然黒鉛の粒子表面に $\text{B}_4\text{C}$ を含有するメソフェーズピッチを被覆させた。その後、 $1000^\circ\text{C}$ で一次黒鉛化を行い、粉碎した後、アルゴン雰囲気中 $3000^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、 $\text{B}_4\text{C}$ を含有するメソフェーズピッチ層を黒鉛化させ、基材となる天然黒鉛の粒子表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基づくホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛Aを得た。この複層黒鉛Aのホウ素の分布をEELSによって測定したところ、表面層から $12\text{nm}$ までホウ素が検出された。

【0035】この複層黒鉛Aとバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを重量比 $90:10$ で混合して負極合剤を調製し、それをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤含有ペーストを調製し、得られた負極合剤含有ペーストを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の片面に塗布し、乾燥して負極集電体の片面に負極合剤層を形成した後、カレンダーでプレスしてシート状の負極を得た。この負極を作用極とし、対極および参照極にリチウム箔を用い、 $\text{LiPF}_6$ をエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 $1:2$ の混合溶媒に $1.2\text{mol/l}$ の濃度に溶解させた非水溶液を

電解液とし、モデルセルを作製して、複層黒鉛Aの放電容量を調べた。この放電容量の測定は、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で $5\text{mV}$ まで充電した後、 $5\text{mV}$ で電流密度が $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ になるまで充電し、その後、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で $2\text{V}$ まで放電することによって行った。その結果を後記の比較例1の放電容量の測定結果とともに後記の表1に示す。

【0036】また、天然黒鉛とメソフェーズピッチと $\text{B}_4\text{C}$ の比率を後記の表1に示すように変えた以外は、上記と同様の方法により、天然黒鉛の粒子表面にホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛B~Lを製造し、それらのホウ素含有黒鉛被覆層の厚みをEELSによって測定し、かつそれらの複層黒鉛B~Lのそれぞれを用いて上記と同様にモデルセルを作製した。そして、それらのモデルセルにより、複層黒鉛A~Lの放電容量を測定した。

### 【0037】比較例1

実施例1において基材として用いた天然黒鉛をホウ素含有黒鉛で被覆することなくそのまま用いた以外は、実施例1と同様にモデルセルを作製し、かつ放電容量を測定した。その結果を表1に示す。なお、表1においては、スペース上の関係で実施例1内の試料（複層黒鉛）の相違は複層黒鉛の記号A~Lで示し、比較例1に関しては、天然黒鉛を試料Zとして示す。また、表1には天然黒鉛、メソフェーズピッチ、 $\text{B}_4\text{C}$ の比率を示すが、その表示にあたっては、スペース上の関係でメソフェーズピッチを簡略化して「ピッチ」という表現で示す。また、ホウ素含有黒鉛被覆層の厚みも簡略化して「被覆層厚み」という表現で示す。

### 【0038】

### 【表1】

	天然黒鉛：ピッチ：B <sub>4</sub> C (重量比)	被覆層厚み ( $\mu\text{m}$ )	放電容量 (mA h)
実施例 1			
A	99:0.996:0.004	12	362
B	99:0.980:0.020	11	362
C	99:0.960:0.040	12	361
D	99:9.970:0.030	178	361
E	99:9.800:0.200	172	364
F	99:9.600:0.400	184	365
G	80:19.94:0.060	314	362
H	80:19.60:0.400	292	365
I	80:19.20:0.800	337	365
J	70:29.92:0.090	468	363
K	70:29.40:0.600	489	366
L	70:28.80:1.200	484	365
比較例 1			
Z	100:0:0	—	358

【0039】表1に示す結果から明らかなように、基材となる天然黒鉛の粒子表面にホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛A～Lを負極活物質として用いた場合は、いずれも、比較例1の天然黒鉛を負極活物質として用いた場合より、放電容量が大きく、天然黒鉛の表面にホウ素含有黒鉛被覆層を形成することによって、放電容量が増加することが明らかであった。

#### 【0040】実施例2

負極は、前記複層黒鉛A～Lをそれぞれ負極活物質として用い、実施例1で示した方法と同様の方法で作製した。ただし、実施例1では負極合剤層を銅箔からなる負極集電体の片面のみに形成したが、この実施例2では負極合剤層を負極集電体の両面に形成した。

【0041】また、正極は以下に示すようにして作製した。正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ と導電助剤としての人造黒鉛を重量比9:1で混合し、その混合物をあらかじめ調製しておいたポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液と混合して正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペースト中の正極合剤の組成は、 $\text{LiCoO}_2$ :人造黒鉛:ポリフッ化ビニリデン=85.5:9.5:5(重量比)であった。

【0042】得られた正極合剤含有ペーストを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極集電体の両面に正極合剤層を形成した後、カレンダーでプレスしてシート状の正極を得た。

【0043】非水電解質としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2mol/l溶解させて調製した非水系の電解液を用いた。

【0044】以上の負極、正極、電解液と、厚さ20 $\mu\text{m}$ でイオン透過性の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いて、図1の模式図に示すような構造で高さ50mm、直径14mmの非水電解質二次電池を作製した。

【0045】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、この図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用された集電体などは図示していない。そして、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体にして上記特定の電解液からなる非水電解質4と共に電池ケース5内に収容されている。

【0046】電池ケース5はステンレス鋼製で、その底部には上記渦巻状電極体の挿入に先立って、ポリプロピレンからなる絶縁体6が配置されている。封口板7は、アルミニウム製で円板状をしていて、その中央部に薄肉部7aを設け、かつ上記薄肉部7aの周囲に電池内圧を防爆弁9に作用させるための圧力導入口7bとしての孔が設けられている。そして、この薄肉部7aの上面に防爆弁9の突出部9aが溶接され、溶接部分11を構成している。なお、上記の封口板7に設けた薄肉部7aや防爆弁9の突出部9aなどは、図面上での理解がしやすいように、切断面のみを図示しており、切断面後方の輪郭は図示を省略している。また、封口板7の薄肉部7aと防爆弁9の突出部9aの溶接部分11も、図面上での理解が容易なように、実際よりは誇張した状態に図示している。

【0047】端子板8は、圧延鋼製で表面にニッケルメ



ッキが施され、周縁部が鍔状になった帽子状をしており、この端子板 8 にはガス排出口 8 a が設けられている。防爆弁 9 は、アルミニウム製で円板状をしており、その中央部には発電要素側（図 1 では、下側）に先端部を有する突出部 9 a が設けられ、かつ薄肉部 9 b が設けられ、上記突出部 9 a の下面が、前記したように、封口板 7 の薄肉部 7 a の上面に溶接され、溶接部分 11 を構成している。絶縁パッキング 10 は、ポリプロピレン製で環状をしており、封口板 7 の周縁部の上部に配置され、その上部に防爆弁 9 が配置してあり、封口板 7 と防爆弁 9 とを絶縁するとともに、両者の間から電解液が漏れないように両者の間隙を封止している。環状ガスケット 12 はポリプロピレン製で、リード体 13 はアルミニウム製で、前記封口板 7 と正極 1 とを接続し、渦巻状電極体の上部には絶縁体 14 が配置され、負極 2 と電池ケース 5 の底部とはニッケル製のリード体 15 で接続されている。

【0048】この電池においては、封口板 7 の薄肉部 7 a と防爆弁 9 の突出部 9 a とが溶接部分 11 で接触し、防爆弁 9 の周縁部と端子板 8 の周縁部とが接触し、正極 1 と封口板 7 とは正極側のリード体 13 で接続されているので、通常の状態では、正極 1 と端子板 8 とはリード体 13、封口板 7、防爆弁 9 およびそれらの溶接部分 11 によって電気的接続が得られ、電路として正常に機能する。

【0049】そして、電池が高温にさらされるなど、電池に異常事態が起こり、電池内部にガスが発生して電池の内圧が上昇した場合には、その内圧上昇により、防爆弁 9 の中央部が内圧方向（図 1 では、上側の方向）に変形し、それに伴って溶接部分 11 で一体化されている封口板 7 の薄肉部 7 a に剪断力が働いて該薄肉部 7 a が破断するか、または防爆弁 9 の突出部 9 a と封口板 7 の薄肉部 7 a との溶接部分 11 が剥離した後、この防爆弁 9 に設けられている薄肉部 9 b が開裂してガスを端子板 8 のガス排出口 8 a から電池外部に排出させて電池の破裂を防止することができるように設計されている。

【0050】比較例 2

実施例 1 で基材として用いた天然黒鉛をホウ素含有黒鉛層で被覆することなくそのまま負極活物質として用いた以外は、実施例 1 の場合と同様の方法により負極を作製した。ただし、前記実施例 1 では、負極集電体の片面にのみ負極合剤層を形成したが、この比較例 2 では負極集電体の両面に負極合剤層を形成した。そして、上記負極を用いた以外は、実施例 2 と同様に高さ 50 mm、直径 14 mm の非水電解質二次電池を作製した。

【0051】上記実施例 2 および比較例 2 の電池について、600 mA で 4.1 V まで充電した後、120 mA で 2.75 V まで放電（この放電強度を 0.2 C と表現する）。ついで、600 mA で 2.75 V まで放電した（この放電強度を 1 C と表現する）。さらに、600 mA で 4.1 V まで充電した後、1200 mA で 2.75 V まで放電し（この放電強度を 2 C と表現する）した。これらの放電容量の測定結果から 0.2 C の放電強度時の放電容量に対する 2 C の放電強度時の放電容量の割合〔(2 C の放電強度時の放電容量 / 0.2 C の放電強度時の放電容量) × 100〕を求め、その結果を 2 C / 0.2 C として表 2 に示す。また、0.2 C の放電強度時の放電容量に対する 1 C の放電強度時の割合〔(1 C の放電強度時の放電容量 / 0.2 C の放電強度時の放電容量) × 100〕を求め、その結果を表 2 に 1 C / 0.2 C として示す。これらの 2 C / 0.2 C や 1 C / 0.2 C の値が大きいほど大電流時の放電特性が良いことを示している。

【0052】また、実施例 2 および比較例 2 の電池について 1 C での充放電を 4.1 ~ 2.75 V の間で 300 回繰り返し、そのときの放電容量を測定し、それらの放電容量の測定結果から、充放電を 300 回繰り返した時の放電容量の初期の放電容量に対する割合〔(充放電 300 回繰り返した時の放電容量 / 初期の放電容量) × 100〕を求め、それを表 2 に充放電 300 回後の容量維持率 (%) として示す。

【0053】

【表 2】

	複層黒鉛	2C/0.2C	1C/0.2C	充放電300回後の 容量維持率(%)
実施例2	A	85	89	82
	B	87	89	80
	C	87	91	81
	D	89	93	82
	E	91	92	85
	F	92	95	84
	G	93	94	84
	H	95	97	83
	I	93	96	83
	J	94	96	79
	K	94	95	83
	L	95	96	82
比較例1	Z	82	86	53

【0054】表2に示すように、実施例2の電池は、複層黒鉛の種類にかかわらず、天然黒鉛を負極活物質として用いた比較例2の電池に比べて、2C/0.2Cの値や1C/0.2Cの値が大きく、大電流時の放電特性が優れていた。また、実施例2の電池は、複層黒鉛の種類にかかわらず、比較例2の電池に比べて、充放電300回後の容量維持率が大きく、サイクル特性が優れていた。

#### 【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の基材となる黒鉛の表面にメソフェーズピッチとホウ素化合物に基

づくホウ素含有黒鉛被覆層を有する複層黒鉛を負極活物質として用いることにより、高容量で、かつ大電流時の放電特性とサイクル特性が良好な非水電解質二次電池を提供することができる。

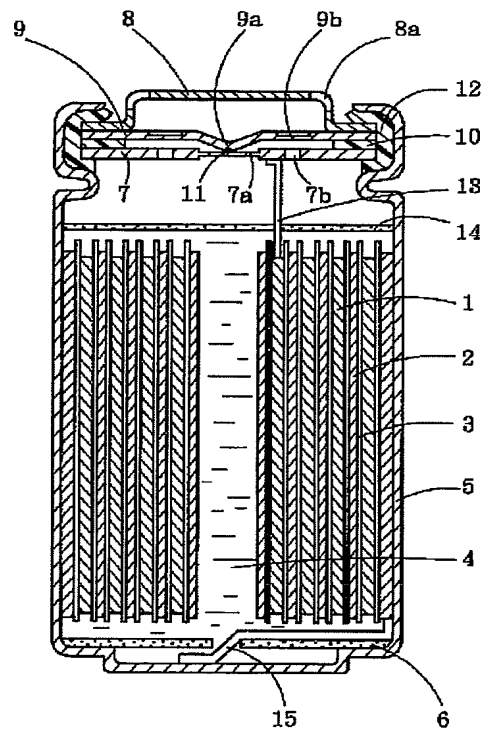
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 青山 茂夫  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA07 CB09 CC05 MA17 MB08  
5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL07 AM00  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM16 CJ02 CJ22 DJ08 EJ03  
EJ04 HJ04  
5H050 AA02 AA07 BA17 CB08 DA09  
EA01 EA08 FA18 GA02 HA04  
HA14